

气相色谱法测定二硫化碳

王永华

(北京大学城市与环境学系, 北京, 100871)

李新云 张军华 王新成 时廷秀

(潍坊市环境监测中心站, 山东潍坊, 261041)

摘 要

本文使用极性色谱固定相, 建立了顶空/GC/ECD测定水中CS₂的方法. 该方法最低检出限为5.5μg/l, 回收率103%, 相对误差小于2%, 相对标准偏差小于7%. 具有很高的灵敏度、准确度和精密度, 而且操作简便快速.

关键词: 气相色谱, 二硫化碳.

目前, 文献中记载的CS₂测定方法主要是将CS₂吸收到NaOH乙醇溶液中, 然后用容量法滴定. 以后发展了二硫代氨基甲酸铜法, 气相色谱法主要使用FPD检测器. 我们尝试用顶空/GC/ECD法, 经实地监测效果很好.

1. GC条件

HP5890气相色谱仪, 配以ECD检测器(美国惠普公司). 采用2m×3mm玻璃填充柱, 3%PEG-20M固定液, 担体A/chromasorb, N₂载气45ml/min, 汽化室温度100℃, 检测室温度150℃, 柱温30℃, 衰减8, 进样量50μl顶空气体.

2. 标准液

在25ml容量瓶内加入约15ml无水乙醇, 盖塞称重, 然后滴入1—2滴CS₂, 再精确称重后用无水乙醇稀释至刻度, 该储备液浓度为1mg/ml.

3. 操作步骤

取50ml玻璃注射器作为气液平衡瓶, 吸入25ml样品或标准溶液, 再吸入25ml清洁空气, 用橡胶管密封, 在恒温下摇动3min, 使之平衡, 用微量注射器吸50μl顶空气体注入GC. 多次平衡则是把第一次的平衡气体分析完后推出, 再吸入25ml空气摇动平衡, 重复该步骤多次^[1].

4. 定量方法

4.1. 工作曲线法

配制系列浓度标准样品, 分析顶空气体, 色谱图见图1. 当浓度分别为0.0504, 0.1008, 0.2520, 0.5040和5.040mg/l时, 其峰面积分别为 8.6×10^4 , 2.7×10^5 , 9.2×10^5 , 2.2×10^6 和 $4.3 \times 10^7 \mu V \cdot S$, 回归曲线见图2. 相关方程 $Y = 87251X - 10894$, 相关系数0.999, 说明线性关系良好.

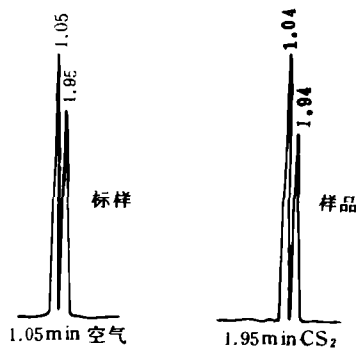
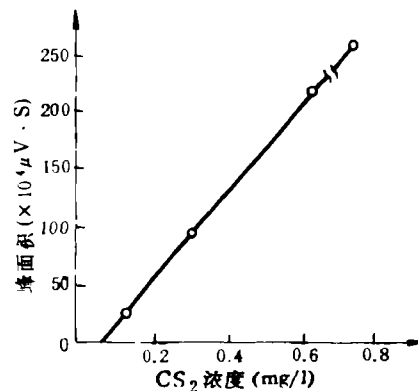
图1 CS₂气相色谱图Fig. 1 GC chromatograms of CS₂

图2 顶空分析工作曲线

Fig. 2 Calibration curve for CS₂

4.2 内加法

样品浓度为 C_1 , 平衡后顶空气体峰面积为 A_1 . 另取一平行样品, 加入 CS₂ 标样, 其浓度为 C_2 , 平衡后分析顶空气体, 峰面积增量为 ΔA_1 , 已知 $C_1 = f_1 A_1$, $C_2 = f_1 \Delta A_1$, f_1 为校正因子, 将两式相比并整理后得: $C_1 = C_2 \cdot A_1 / \Delta A_1$, 此式即为内加法定量计算公式.

4.3 多次相平衡外推法

按照多次相平衡实验方法^[2], 对 CS₂ 的测定结果见表 1. 按表 1 数据以峰面积对数对平衡次数作图, 可得一直线, 见图 3. 其直线方程为 $\lg A = -0.18704n + 5.8048$, 相关系数 -0.9967 . 根据多次相平衡基本关系式: $\lg A = \lg(K \cdot C_0) - n \lg(K+1)$, 由斜率求得分配常数 (K) 为 0.5383, 由截距求得 CS₂ 的初始浓度 (C_0) 为 $11.86 \times 10^4 \mu V \cdot S$, 式中, n 为平衡次数, A 为峰面积, K 为气液分配常数, C_0 为以峰面积表示的初始浓度, 单位为 $\mu V \cdot S$, CS₂ 的响应因子为 $8.74 \times 10^{-7} \mu g/A$, 校正后 CS₂ 的浓度为 1.036 mg/l, 与真值比较相对误差为 2.8%.

表 1 多次相平衡测定 CS₂ 结果 (15 ± 1°C)

Table 1 Relation between multiple equilibrations and the lg A

平衡次数	1	2	3	4	5
峰面积	442160	257211	163681	116495	76258
lg A	5.6455	5.4103	5.2140	5.0663	4.8823

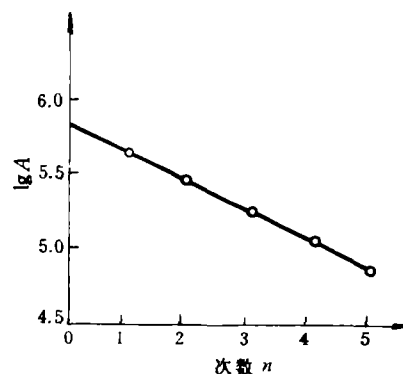
图3 CS₂ 多次平衡与峰面积关系

Fig. 3 Relation between multiple equilibrations and the lg A

4.4 一次平衡法^[3]

当用多次平衡法求得 CS₂ 分配常数后, 可用一次平衡法计算. 计算公式为: $C_0 = K +$

$1/K \cdot C_s$, 式中 C_s 为平衡后气相浓度. 将实验数据代入计算, 得 C_0 为 $12.63 \times 10^5 \mu V \cdot S$, 校正后 CS_2 浓度为 $1.104 mg/l$, 相对误差比多次平衡法略大, 但仍可满足水质分析的要求. 多次平衡或一次平衡法比外标法、内加法简单快速而且准确可靠.

5. 精密度

对 $13.59 mg/l$ 和 $0.1359 mg/l$ 两种浓度的 CS_2 标准溶液各重复测定 6 次, 结果列入表 2 中. 从表 2 中看出, 相对误差均小于 2%, 相对标准偏差小于 7%. 说明顶空 GC/ECD 法的准确度和精密度都很好.

表 2 顶空 GC/ECD 方法的准确度和精密度

Table 2 Accuracy and precision of HS/GC/ECD method

C_0 (mg/l)	1	2	3	4	5	6	平均	相对误差 (%)	相对标准偏差 (%)
13.59	12.82	13.59	13.00	13.71	13.78	13.04	13.32	2	3.1
0.1359	0.136	0.143	0.131	0.143	0.126	0.122	0.134	1.4	6.7

6. 回收率

对同一浓度的 CS_2 标液平行取两份, 其中一份作加标回收. 另平行取化纤厂废水两份, 也分别作加标回收, 均做数次取平均值, 结果见表 3.

表 3 顶空 GC/ECD 方法的回收率

Table 3 Recovery of HS/GC/ECD method

样品编号	浓度 (mg/l)	加标量 (mg/l)	实测值 (mg/l)	回收率 (%)
标样	1.359	1.359	2.80	106
废水 (1)	2.612	1.087	3.771	107
废水 (2)	5.664	2.174	7.823	99

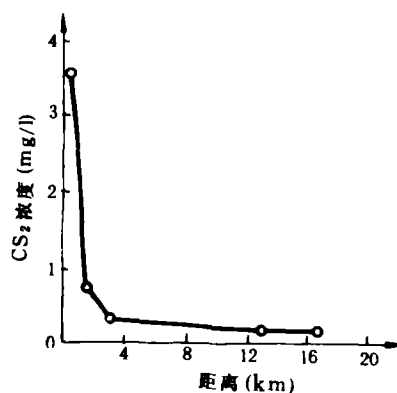


图 4 CS_2 沿圩河距离的自净速度

Fig. 4 Regular of self-purification of CS_2 in Yu river

7. 检出限

在本文特定色谱条件下, 测定 $0.136 mg/l$ 的 CS_2 其峰高为 $296 mm$. 本仪器噪音为 $4 mm/30 min$, 若以 3 倍噪音定义为检出限, 则方法的最低检出浓度为 $5.5 \mu g/l$, 完全满足对环境各类水体监测的要求.

8. 化纤厂排放废水调查

采用本文所研究的方法, 对某化纤厂工业排放废水作系统调查. 在圩河上设置 5 个采样断面, 各采样点距排放口距离及检测结果见表 4. CS_2 在圩河中的自净规律可由图 4

清楚看出, CS₂ 自排放口进入圩河后, 经 1km 的迁移, 自净 80%, 经 2.65km 迁移, 自净 90%, 到 16.5km 处, 只有 0.034mg/l, 这样高的自净速度主要是由 CS₂ 的高挥发性所导致. 因此不必担心 CS₂ 在河流中的污染问题.

表 4 圩河采样点及 CS₂ 浓度

Table 4 Results of analysis in the yu river water

采样点	距排放口距离 (km)	浓度 (mg/l)	采样点	距排放口距离 (km)	浓度 (mg/l)
纸坊	对照点	0	四分厂	12.5	0.129
排放口	0	3.612	五分厂	16.5	0.034
大潘家庵	1	0.629	厂区 (1)	—	9.24
小潘家庵	2.65	0.299	厂区 (2)	—	17.24

参 考 文 献

- [1] 王永华编著, 1990. 气相色谱分析. 海洋出版社, 224
 [2] 王永华, 1991. 多次相平衡/液上色谱法的原理与实验. 环境科学学报, 11 (1): 97
 [3] 王永华, 魏秋霞, 1988. 水环境中挥发性芳烃和烷烃的测定及其亨利常数研究. 环境化学, 7 (4): 1

1992 年 10 月 21 日收到.

1993 年 3 月 26 日收到修改稿.

DETERMINATION OF DISULFUR CARBON BY GAS CHROMATOGRAPHY

Wang Yonghua

(Department of Urban and Environmental, Peking University, Beijing, 100871)

Li Xinyun Zhang Junhua Wang Xincheng Shi Tingxiu

(Weifang Center Station of Environmental Monitoring, Shandong, Weifang, 26104)

ABSTRACT

A rapid and simple method is described for determination of disulfur carbon in water. The procedure involves multiple vigorous shaking of water and air with subsequent GC analysis of air extract using an electron capture detector. The lower detection limit is less than 5.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ with the relative error of 3 percent and the relative standard deviation of 7 percent.

Keywords: gas chromatograph, disulfur carbon.